КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLIII 1981 № 4

УДК 541.18:537:001

ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

2. РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В СИСТЕМЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С ТОНКИМ ДВОЙНЫМ СЛОЕМ

Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.

Предложенный ранее [1] метод применен для вычисления всех шести независимых кинетических коэффициентов модельной дисперсной системы: система одинаковых, ориентированных поперек потоков, диэлектрических цилиндров с тонким двойным слоем. Найденные формулы учитывают поляризацию двойного слоя и являются обобщением полученных ранее формул для электроповерхностных эффектов в бесконечно разбавленной дисперсии на дисперсии с конечной объемной долей частиц. Установлено, что ячеечный метод хорошо работает при объемной доле, не превышающей 34%.

В данной работе при помощи общего метода рассмотрения неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсиях [1] будут найдены кинетические коэффициенты (КК) следующей модельной дисперсной системы: параллельно ориентированные бесконечные диэлектрические цилиндры радиуса a погружены в раствор бинарного электролита; двойной слой (ДС), окружающий частицы, предполагается тонким

$$\varkappa a \gg 1 \tag{1}$$

($\varkappa$ — обратный дебаевский радиус); ограничения на величину ζ-потенциала частиц не накладываются. Исследуется также предел применимости ячеечного метода по объемной доле (на примере электроосмотического течения). Ссылки на формулы работы [1] даются в виде (1), (9).

§ 1. Конкретизация ячеечной модели. Пусть объемная доля дисперсии равна α. В качестве поверхности ячейки s_1 выберем цилиндр радиуса b, коаксиальный с частицей, причем

$$\alpha = \gamma^2 = (a/b)^2$$

Запишем общие решения уравнений для локальных величин (1), (9)—(11) для данной геометрии. Поскольку в теории поляризации тонкого ДС [2] установлено, что при малых числах Пекле ($\mathrm{Pe} = Ua/D$) за пределами ДС жидкость электронейтральна, а распределения потенциала и концентрации удовлетворяют уравнению Лапласа, мы будем искать потенциал в виде

$$\varphi_1 = \frac{RT}{F}\tilde{\varphi}_1 = \frac{RT}{F}\left(-\tilde{E}\rho + \frac{\tilde{M}_\varphi}{\rho}\right)\cos\theta \tag{2}$$

а концентрацию электролита $c(\mathbf{r})$ в виде

$$c(r) = c_0(1 + c_p(\mathbf{r})) = c_0(1 + \cos\theta(\tilde{G}_\rho + \tilde{M}_c/\rho)) \tag{3}$$

В случае изолированной частицы $\tilde{M}_\varphi$ и $\tilde{M}_c$ имели смысл индуцированных дипольных моментов потенциала и концентрации, а $\tilde{E}$ и $\tilde{G}$ — одно-

родных градиентов этих величин. В рамках ячеечной модели $\tilde{E}$, $\tilde{G}$, $\tilde{M}_\varphi$ $\tilde{M}_c$ — подлежащие определению постоянные, не имеющие столь наглядного физического смысла, как для одной частицы.

За пределами ДС на жидкость не действуют никакие силы. Поэтому там скорость $\mathbf{v}_0$ и давление $\mathscr{P}$ удовлетворяют однородным уравнениям Стокса и имеют вид

$$v_{\rho 0} = \frac{\cos\theta}{Q}\left[C_1 + C_2\left(\frac{a}{\rho}\right)^2 + C_3\left(\frac{\rho}{a}\right)^2 + C_4 \ln \frac{\rho}{a}\right] \quad (4)$$

$$v_{\theta 0} = -\frac{\sin\theta}{Q}\left[C_1 - C_2\left(\frac{a}{\rho}\right)^2 + 3C_3\left(\frac{\rho}{a}\right)^2 + C_4\left(1 + \ln\frac{\rho}{a}\right)\right] \quad (5)$$

$$\mathscr{P}_0 = \frac{2\eta\cos\theta}{Qa}\left[4C_3\left(\frac{\rho}{a}\right) - C_4\left(\frac{a}{\rho}\right)\right] \quad (6)$$

Чтобы найти 8 постоянных, входящих в (2)—(6), необходимы 8 граничных условий. Их выбор описан в [1], а конкретный вид таков

1) условия прилипания (1), (12)

$$v_\rho|_{\rho=a} = 0 \quad (7)$$

$$v_\theta|_{\rho=a} = 0 \quad (8)$$

2) специфическое для конкретной гидродинамической модели условие (1), (14)—(16)

$$\overline{\operatorname{rot}\mathbf{v}}\,|_{\rho=b} \equiv \mathbf{e}_\theta\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial\rho} + \frac{v_\theta}{\rho} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial v_\rho}{\partial\theta}\right)\bigg|_{\rho=b} = 0 \quad (9)$$

в модели Кувабары,

$$\Pi_{\rho\theta}\,|_{\rho=b} = \eta\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial\rho} - \frac{v_\theta}{\rho} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial v_\rho}{\partial\theta}\right)\bigg|_{\rho=b} = 0 \quad (10)$$

в модели Хаппеля,

$$v_\rho \sin\theta\,|_{\rho=b} = -v_\theta\cos\theta\,|_{\rho=b} \quad (11)$$

в модели Мехта и Морзе;

3) условия равенства нулю нормальных потоков ионов на поверхности частицы (1, 13) мы преобразуем к виду [2]

$$\left(1 + \frac{\Gamma_0^\pm z^\pm}{a}\right)(\tilde{M}_c \pm z^\pm \tilde{M}_\varphi) = a^2\left(1 - \frac{\Gamma_0^\pm z^\pm}{a}\right)(\mathrm{G} \mp z^\pm \tilde{E}) - \\ - \frac{z^\pm a}{D^\pm \sin\theta}\int_a^\infty \tilde{\gamma}_0^\pm v_\theta\, d\rho \quad (12)$$

где $\tilde{\gamma}_0^\pm = \frac{1}{z^\pm}[\exp(\mp z^\pm \tilde{\varphi}_{eq}) - 1]$ — равновесные добавки к концентрациям ионов в ДС (безразмерные), $\tilde{\varphi}_{eq}$ — безразмерный потенциал в равновесном ДС (в силу условия (1) ДС будем считать локально-плоским), $D^\pm$, $z^\pm$ — коэффициенты диффузии и валентности катионов и анионов (в отличие от [1] в данной работе $z^\pm$ обозначает абсолютную величину валентности)

$$\Gamma_n^\pm = \int_a^\infty \tilde{\gamma}_0^\pm (\rho - a)^n\, d\rho$$

Полная тангенциальная скорость v_θ в (12) состоит из двух частей

$$v_\theta = v_{\theta 0} + v_{\theta 1}$$

где $v_{\theta 0}$ имеет вид (5) и вызвана приложением давления, $v_{\theta 1}$ — ионоосмотическая скорость, вычисленная в § 2 и вызванная градиентами потенциала и концентрации. Каждая из скоростей $\mathbf{v}_0$ и $\mathbf{v}_1$ удовлетворяет краевым условиям.

Обобщение (12) краевого условия теории поляризации тонкого ДС, полученного в [2] для изолированной частицы, возможно в силу того, что ячеечная модель справедлива при $b \geqslant 2a$ (см. § 6), и при условии (1) выполняется требование отсутствия перекрытия ДС соседних частиц

$$(b-a)\varkappa \gg 1 \tag{13}$$

При выполнении условия (13) на поляризацию ДС данной частицы влияют только дальнодействующие поля соседних частиц.

Пять граничных условий (7)—(12) необходимо дополнить тремя условиями, выражающими зафиксированные значения трех интегральных величин (1), (35)—(37) через локальные поля. Чтобы получить явный вид этих условий и рабочие формулы для вычисления КК, необходимо конкретизировать формулы (1), (24)—(26) для ячеечных потоков и (1), (28)—(30) для ячеечных сил. Поскольку все указанные величины выражаются поверхностными интегралами, для вычислений достаточно знать только угловую зависимость локальных величин. Поэтому формулы (14)—(19) фактически справедливы для любых поляризационных полей, имеющих дипольную угловую зависимость

$$\overline{I}_1 = \frac{v_\rho|_{\rho=b}}{\cos\theta} \tag{14}$$

$$\overline{I}_2 = \frac{i_\rho|_{\rho=b}}{\cos\theta} \tag{15}$$

$$\overline{I}_3 = \frac{j_\rho|_{\rho=b}}{\cos\theta} \tag{16}$$

$$\overline{\Phi}_1 = -\frac{1}{b\overline{I}_1}\left(\frac{\Pi_{\rho\rho}v_\rho}{\cos^2\theta} + \frac{\Pi_{\rho\theta}v_\theta}{\sin^2\theta}\right) \tag{17}$$

$$\overline{\Phi}_2 = \frac{\varphi_1|_{\rho=b}}{b\cos\theta} \tag{18}$$

$$\overline{\Phi}_3 = \frac{RTc_\rho|_{\rho=b}}{b\cos\theta} \tag{19}$$

Выражение для градиента давления (17) можно конкретизировать, используя (4)—(6):

$$\overline{\Phi}_1 = -\frac{4\eta}{Qb^2\overline{I}_1}\left[C_4\left|\frac{v_\rho}{\cos\theta}\right\|_{\rho=b} - \left(\left|\frac{v_\rho}{\cos\theta}\right\|_{\rho=b} - \left|\frac{v_\theta}{\sin\theta}\right|_{\rho=b}\right)\left(C_4\gamma^2 + \frac{C_3}{\gamma^2}\right)\right]$$

которое для ячеечных моделей Хаппеля и Мехта сводится к

$$\overline{\Phi}_1 = -\frac{4\eta C_4}{Qb^2} \tag{20}$$

Граничное условие Кувабары (9), как отмечалось в [3], не обеспечивает «гидродинамической изоляции» ячейки, и имеется некоторая дополнительная диссипация энергии, сверх учтенной в формуле (1), (21), за счет работы сил трения на границе ячейки. Учесть этот вклад можно путем такого приема: создадим за пределами ячейки течение $\tilde{\mathbf{v}}$, обладающее следующими свойствами

$$|\tilde{\mathbf{v}}| < \infty \text{ при } \rho\to\infty; \quad \tilde{v}_\rho|_{\rho=b} = v_\rho|_{\rho=b}$$
$$\tilde{v}_\varphi|_{\rho=b} = v_\varphi|_{\rho=b}; \quad \operatorname{rot}\tilde{v}|_{\rho=b} = 0$$

Теперь границу ячейки можно считать не вносящей диссипации, а только преобразующей внешнее течение $\tilde{v}$ во внутреннее течение v. Добавив в (1), (21) и соответственно в (1), (29) член, описывающий диссипацию во внешнем течении, мы снова придем к формуле (20) для всех ячеечных моделей (с точностью до членов $O(\alpha^2)$).

Величина	Модель Кувабары	Модель Хаппеля	Модель Мехта
Коэффициенты поля скорости v_0			
C_4	$-2\bar{I}_1$	$-2\bar{I}_1$	$-2(1+\gamma^2)\bar{I}_1$
Q	$2\ln\gamma+{}^3/_2-2\gamma^2+\gamma^4/2$	$2\ln\gamma+1-\frac{2\gamma^4}{1+\gamma^4}$	$2(1+\gamma^2)\ln\gamma+2(1-\gamma^2)$
$B(\gamma)=\frac{1}{\bar{I}_1\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\rho}\Big\vert_{\rho=a}$	$-\frac{4}{aQ}(1-\gamma^2)$	$-\frac{4}{aQ}\frac{1-\gamma^4}{1+\gamma^4}$	$-\frac{4}{aQ}(1-\gamma^2)$
Поправочный множитель $H(\alpha)$ в (1), (35)	1	$\frac{1+\gamma^2}{1+\gamma^4}$	$\frac{1}{1+\gamma^2}$
Коэффициент поля скорости v_1			
C_4'	$V_0(1-\gamma^2)$	$V_0\left(\frac{1-\gamma^4}{1+\gamma^4}\right)$	$V_0(1+\gamma^2)$

Формулы (14)—(16) и (18)—(20) завершают конкретизацию ячеечной модели.

Выпишем для справок наиболее важные гидродинамические величины для рассматриваемых моделей (таблица):

§ 2. Учет ионоосмотических поправок в течении. Вычислим ионоосмотическое (т. е. электро- и капилярноосмотическое) течение $\mathbf{v}_i$, которое необходимо для конкретизации уравнений (12). Оно имеет вид

$$\mathbf{v}_i=\mathbf{v}_2+\mathbf{v}_3,\qquad v_{2\rho}=0$$

$$v_{2\theta}=-\frac{\operatorname{tg}\theta}{2\eta}\int\limits_{\infty}^{\rho}(\rho-x)\left[\frac{\partial f_\theta(x,\theta)}{\partial\theta}+\frac{(\rho-x)}{2a}f_\rho(x,\theta)\right]dx \qquad (21)$$

где $f_\theta=-RT(z^+c^+-z^-c^-)\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\theta}\tilde{\varphi}_1$ и $f_\rho=-RTc_0\tilde{c}_p(z^+\tilde{\gamma}_0^+-z^-\tilde{\gamma}_0^-)\frac{\partial}{\partial r}\tilde{\varphi}_{eq}$ — проекции объемной силы $\mathbf{v}_3$ — решение вида (4), (5), коэффициенты которого определяются из условий (7)—(11) на скорость v_i и $v_{i\rho}|_{\rho=b}=0$.

Коэффициент C_4', входящий в $\mathbf{v}_3$ и определяющий поправку к гидродинамической проницаемости, выписан в таблице: $(V_0=-v_{2\varphi}|_{\rho=a}/\sin\theta)$. Формула (21) по существу совпадает с аналогичной формулой для ионоосмотического течения, выведенной в [4]. Можно преобразовать (21) к виду

$$v_{2\theta}=\frac{RTc_0}{\eta}\left[\left(-\tilde{E}+\frac{\tilde{M}_\varphi}{a^2}\right)(z^+\Gamma_1^+(\rho)-z^-\Gamma_1^-(\rho))+\right.$$
$$\left.+\left(\tilde{G}+\frac{\tilde{M}_c}{a^2}\right)(\Gamma_1^+(\rho)-\Gamma_1^-(\rho))\right]\sin\theta \qquad (22)$$

где $\Gamma_1^\pm(\rho)=\int\limits_\rho^\infty\tilde{\gamma}_0^\pm(\rho-x)\,dx$. Как видно из (22), $v_{2\theta}$ экспоненциально убывает за пределами ДС, а на поверхности частицы принимает значение — $V_0\sin\theta$. $v_{3\theta}$ медленно убывает от значения $V_0\sin\theta$ на поверхности частицы до своего значения на поверхности ячейки. При вычислении вклада скорости $v_{i\theta}$ в интегральный конвективный поток в (12) достаточно ограничиться старшими по обратному $\varkappa a$ членами, поскольку они имеют порядок $\operatorname{Re}l$. Поэтому интеграл от $v_{2\theta}$ надо брать точно, а в интеграле от $v_{3\theta}$ скорость можно разложить в ряд Тейлора на поверхности частицы и ограничиться первым ненулевым членом, т. е. $v_{3\theta}(a)$, который не зависит от гидродинамической ячеечной модели. Таким образом, в рассмат-

риваемом приближении (тонкий ДС, учет поляризации с точностью до $O(1/\varkappa a)$) все ячеечные модели дают одно и то же значение ионоосмотической поправки. При вычислении интеграла от $v_{0\theta}$ также достаточно ограничиться первым неисчезающим членом разложения, т. е. $\left.\frac{\partial v_{0\theta}}{\partial \rho}\right|_{\rho=a}$.

С учетом сказанного (12) можно переписать в виде

$$\widetilde{M}_c(1+B^{\pm})-a^2\widetilde{G}(1-B^{\pm})\pm z^{\pm}\widetilde{M}_{\varphi}(1+A^{\pm})\pm z^{\pm}a^2\widetilde{E}(1-A^{\pm})= \\ =-\frac{z^{\pm}a}{D^{\pm}}\Gamma_1^{\pm}B(\gamma)\bar{I}_1 \tag{23}$$

где

$$A^{\pm}=\frac{\Gamma_0^{\pm}z^{\pm}}{a}\mp\frac{RTc_0}{\eta D^{\pm}a}K^{\pm};\quad B^{\pm}=\frac{\Gamma_0^{\pm}z^{\pm}}{a}+\frac{RTc_0z^{\pm}}{\eta D^{\pm}a}K_c^{\pm}$$

$$K^{\pm}=-\int_a^{\infty}\tilde{\gamma}_0^{\pm}(x)\,dx\int_x^{\infty}(x-t)(z^+\tilde{\gamma}_0^+(t)-z^-\gamma_0^-(t))\,dt$$

$$K_c^{\pm}=-\int_a^{\infty}\gamma_0^{\pm}(x)\,dx\int_x^{\infty}(x-t)(\tilde{\gamma}_0^+(t)-\tilde{\gamma}_0^-(t))\,dt$$

§ 3. Электропроводность дисперсии и диффузионный потенциал. Зададимся значениями «ячеечных» градиентов

$$\bar{\Phi}_1=0 \tag{24}$$

$$\bar{\Phi}_2=\mathrm{const} \tag{25}$$

$$\bar{\Phi}_3=0 \tag{26}$$

тогда в соответствии с уравнениями переноса (1), (31), электропроводность $\mathscr{L}_{22}$ равна

$$\mathscr{L}_{22}=-\frac{\bar{I}_2}{\Phi_2}$$

а коэффициент $\mathscr{L}_{23}$, характеризующий диффузионный потенциал, равен

$$\mathscr{L}_{23}=-\frac{\bar{I}_3}{\Phi_2}$$

Уравнения (25), (26) в соответствии с (18), (19) и (2), (3) приводят к

$$\widetilde{G}=-\frac{\widetilde{M}_c}{b^2} \tag{27}$$

$$\bar{\Phi}_2=\frac{RT}{F}\left(-\widetilde{E}+\frac{\widetilde{M}_{\varphi}}{b^2}\right) \tag{28}$$

Учет условия (24) в уравнениях (23) вместо $\bar{I}_1=0$ приводит к поправкам, в $\varkappa a$ раз меньшим учтенных. Поэтому мы положим $\bar{I}_1=0$ и решим систему уравнений (23), (27), (28). Подставив поляризационные поля последовательно в (1), (8); (1), (22), (23); (15), (16), получим

$$\mathscr{L}_{22}=\frac{F^2c_0}{RT}\left[(z^+D^++z^-D^-)\left(\frac{1-\gamma^2R_1}{1+\gamma^2R_1}\right)+(D^+-D^-)\frac{4\gamma^2R_2}{1+\gamma^2R_1}\right] \tag{29}$$

$$\mathscr{L}_{23}=\frac{Fc_0}{sRT}\left[(D^+-D^-)\left(\frac{1-\gamma^2R_2}{1+\gamma^2R_1}\right)+\left(\frac{D^+}{z^+}+\frac{D^-}{z^-}\right)\frac{4\gamma^2R_2}{1+\gamma^2R_1}\right] \tag{30}$$

где

$$R_1=[z^+(1-A^+)/M^++z^-(1-A^-)/M^-]/[z^+(1+A^+)/M^++z^-(1+A^-)/M^-]$$

$$R_2=\left[\frac{\Gamma_0^+z^+}{a}+\frac{\Gamma_0^-z^-}{a}+\frac{z^+z^-\Gamma_0\Gamma_0^-}{a^2}+\left(\frac{RTc_0}{2\eta a}\right)^2\frac{K^+K^-}{D^+D^-}\right]\Big/[A^+(1+A^-)/z^++A^-(1+A^+)/z^-]$$

$$M^{\pm}=1+\gamma^2+(1-\gamma^2)B^{\pm}$$
$$s=\frac{1}{z^+}+\frac{1}{z^-}$$

при $c_0\to\infty$; $M^{\pm}\to 1+\gamma^2$; $R_2\to 0$; $R_1\to 1$
и

$$\mathscr{L}_{22}=\frac{F^2c_0}{RT}(z^+D^+ + z^-D^-)\left(\frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2}\right)\approx\frac{F^2c_0}{RT}(z^+D^+ + z^-D^-)(1-2\alpha) \quad (31)$$

Как видно из (31), электропроводность (28) удовлетворяет требованию (1), (32). Это означает, что интегральные потоки I_k и силы Φ_k совпадают с «ячеечными» (для $k=2,3$). Таким образом, равенства (1), (36), (37) доказаны.

§ 4. Гидродинамические эффекты. Определение поправочного множителя $H(\alpha)$. Зададимся значениями градиентов

$$\overline{\Phi}_1=\text{const};\quad \overline{\Phi}_2=0;\quad \overline{\Phi}_3=0$$

Тогда можно вычислить следующие КК: гидродинамическую проницаемость $\mathscr{L}_{11}=-\bar{I}_1/\overline{\Phi}_1$; ток течения (электроосмос) $\mathscr{L}_{12}=-I_2/\overline{\Phi}_1$; капиллярный осмос $\mathscr{L}_{13}=-\bar{I}_3/\Phi_1$. Действуя аналогично § 3, получим

$$\mathscr{L}_{11}=\frac{Qb^2}{4\eta}\left[f(\gamma)-\frac{RTc_0}{4\eta a^2}B(\gamma)f_1(\gamma)(1-\gamma^2)((z^+\Gamma_1^+ - z^-\Gamma_1^-)R_3+(\Gamma_1^+ + \Gamma_1^-)R_4)\right]^{-1} \quad (32)$$

где

$$f(\gamma)=\frac{C_4}{I_1};\ f_1(\gamma)=\frac{C_4'}{V_0};\ \Gamma_1^{\pm}=\Gamma_1^{\pm}(a)$$

$$\mathscr{L}_{12}=\frac{Fc_0}{2\eta}\frac{QB(\gamma)}{f(\gamma)}[(z^+D^+ + z^-D^-)R_3+(D^+-D^-)R_4] \quad (33)$$

$$\mathscr{L}_{13}=\frac{c_0}{2\eta s}\frac{QB(\gamma)}{f(\gamma)}\left[(D^+-D^-)R_3+\left(\frac{D^+}{z^+}+\frac{D^-}{z^-}\right)R_4\right] \quad (34)$$

где

$$R_3=-a\left[\frac{\Gamma_1^+z^+}{D^+M^+}-\frac{\Gamma_1^-z^-}{D^-M^-}\right]\Big/\left[\frac{z^+M_1^+}{M^+}+\frac{z^-M_1^-}{M^-}\right]$$

$$R_4=-a\left[\frac{\Gamma_1^+}{D^+M_1^+}+\frac{\Gamma_1^-}{D^-M_1^-}\right]\Big/\left[\frac{M^+}{z^+M_1^+}+\frac{M^-}{z^-M_1^-}\right]$$

$$M_1^{\pm}=1+\gamma^2+(1-\gamma^2)A^{\pm}$$

При $c_0\to\infty$, $\varkappa a\to 0$, $\mathrm{Re}\,1\to 0$ условия (1), (3), (4) выполняются, при этом $M_1^{\pm}\to 1+\gamma^2$,

$$R_3\to-\frac{a\bar{\zeta}}{D\varkappa^2(1+\gamma^2)}(D^+=D^-=D)\ \text{и}$$

$$\frac{\mathscr{L}_{12}}{\mathscr{L}_{22}}=-\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K}\frac{QB(\gamma)a}{2f(\gamma)(1-\gamma^2)} \quad (35)$$

Структурно-зависимый множитель в (35) не равен единице. Однако если мы введем поправочный множитель $H(\alpha)$ в соответствии с (1), (35) и приравняем его

$$H(\alpha)=\frac{a}{2}\frac{QB(\gamma)}{f(\gamma)(1-\gamma^2)} \quad (36)$$

то формула Смолуховского будет выполняться для любой ячеечной модели. Значения множителя $H(\alpha)$ приведены в таблице. Таким образом, удовлетворен критерий (1), (33). В соответствии (1), (31); (1), (34);

(1), (35) интегральные КК L_{nm} связаны с ячеечными КК $\mathscr{L}_{nm}$ формулами (37)

$$L_{11}=\mathscr{L}_{11}/H^2(\alpha);\quad L_{1k}=\mathscr{L}_{1k}/H(\alpha)\quad (k=1\div 3)$$
$$L_{nm}=\mathscr{L}_{nm}\quad (n,\ m=2,3) \tag{37}$$

§ 5. Диффузионная проницаемость. Зададимся значениями градиентов

$$\bar{\Phi}_1=0,\quad \bar{\Phi}_2=0,\quad \bar{\Phi}_3=\text{const}$$

Тогда диффузионная проницаемость $\mathscr{L}_{33}$ равна

$$\mathscr{L}_{33}=-\bar{I}_3/\bar{\Phi}_3$$

Действуя аналогично § 3, получим

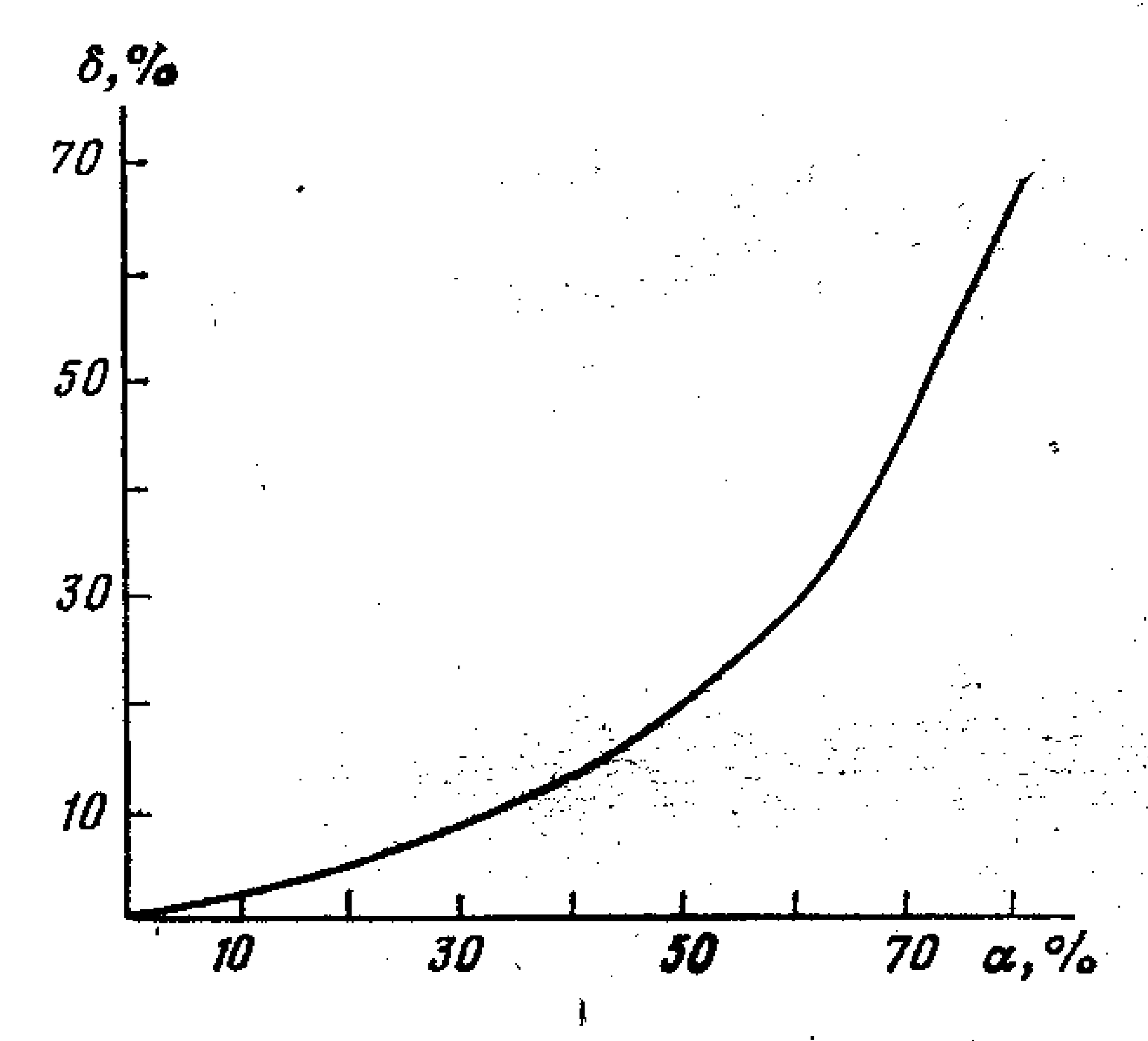
$$\mathscr{L}_{33}=\frac{1}{s^2RT}\left[\left(\frac{D^+}{z^+}+\frac{D^-}{z^-}\right)\left(\frac{1-\gamma^2R_5}{1+\gamma^2R_5}\right)-(D^+-D^-)\frac{2\gamma^2R_6}{1+\gamma^2R_5}\right] \tag{38}$$

где

$$R_5=\left[\frac{1-B^+}{z^+M_1^+}+\frac{1-B^-}{z^-M_1^-}\right]\Big/\left[\frac{1+B^+}{z^+M_1^+}+\frac{1+B^-}{z^-M_1^-}\right]$$

$$R_6=\left[\frac{1-B^+}{1+B^+}-\frac{1-B^-}{1+B^-}\right]\Big/\left[\frac{z^+M_1^+}{1+B^+}+\frac{z^-M_1^-}{1+B^-}\right]$$

Таким образом, формулы (29), (30), (32)—(34), (38) дают значения «ячеечных» КК, а формулы (36), (37) устанавливают их связь с интегральными КК.



Зависимость погрешности ячеечной модели при описании электроосмоса от объемной доли частиц в дисперсии

§ 6. О пределе применимости ячеечного метода. Интересная возможность оценить точность ячеечного метода возникает при сравнении поля скорости электроосмоса, найденного на основе ячеечной модели, и независимого приближенного выражения, построенного с помощью конформного отображения [5]. Последний метод является регулярным и в принципе позволяет получать результат с любой точностью.

В указанной книге приведена таблица значений $v_\theta|_{\rho=a}$ для обтекания решетки цилиндров при различных значениях γ; чтобы получить аналогичную величину в ячеечном методе, необходимо решить систему уравнений (7), (9)—(11), (24) и

$$v_\rho|_{\rho=b}=\bar{I}_1\cos\theta$$

Легко видеть, что

$$v_\theta|_{\rho=a}=-\frac{2\bar{I}_1\sin\theta}{1-\gamma^2} \tag{39}$$

Возьмем в качестве меры погрешности

$$\delta(\alpha)=\int_0^{\pi/2}(|v_\theta\|_{\rho=a}-|v'_\theta\|_{\rho=a})\,d\theta\Big/\int_0^{\pi/2}|v'_\theta\|_{\rho=a}\,d\theta$$

где $v_\theta|_{\rho=a}$ берется по (39), а $v_\theta'|_{\rho=a}$ — из табл. 11 в работе [5]. График $\delta(\alpha)$ приведен на рисунке. Как видно, погрешность ячеечной модели монотонно возрастает с ростом объемной доли. Если считать погрешность в 10% допустимой, то можно сказать, что ячеечная модель хорошо описывает поле скорости электроосмоса вплоть до $\alpha=0{,}34$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. 1. Применение метода термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии.— Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 3.
2. *Духин С. С., Шилов В. Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах.— Киев: Наукова думка, 1972, с. 206.
3. *Хаппель Д., Бренер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1965, с. 680.
4. *Духин С. С.* Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 335.
5. *Фильчакова В. П.* Конформные отображения областей специального типа. Киев: Наукова думка, 1972, с. 252.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского АН УССР
Киев

Поступила в редакцию 3.III.1980

THEORY OF NONEQUILIBRIUM ELECTROSURFACE PHENOMENA IN CONCENTRATED DISPERSE SYSTEMS

2. CALCULATION OF CINETIC COEFFICIENTS IN A SYSTEM OF CYLINDRICAL PARTICLES WITH A THIN DOUBLE LAYER

Zharkikh N. I., Borkovskaya Yu. B.

Summary

The method proposed earlier [1] has been applied to calculate all six independent cinetic coefficients of a model disperse system: the system of equal, transversely oriented streams, dielectric cylinders with a thin double layer. The formulas derived take into account polarization of the double layer and are a generalization of the formular obtained earlier for the electrosurface effects in an infinitely diluted dispersion on the dispersion having the finite bulk fraction of particles. It has been established that the cellular method performs well with a bulk fraction that does not exceed 34%.